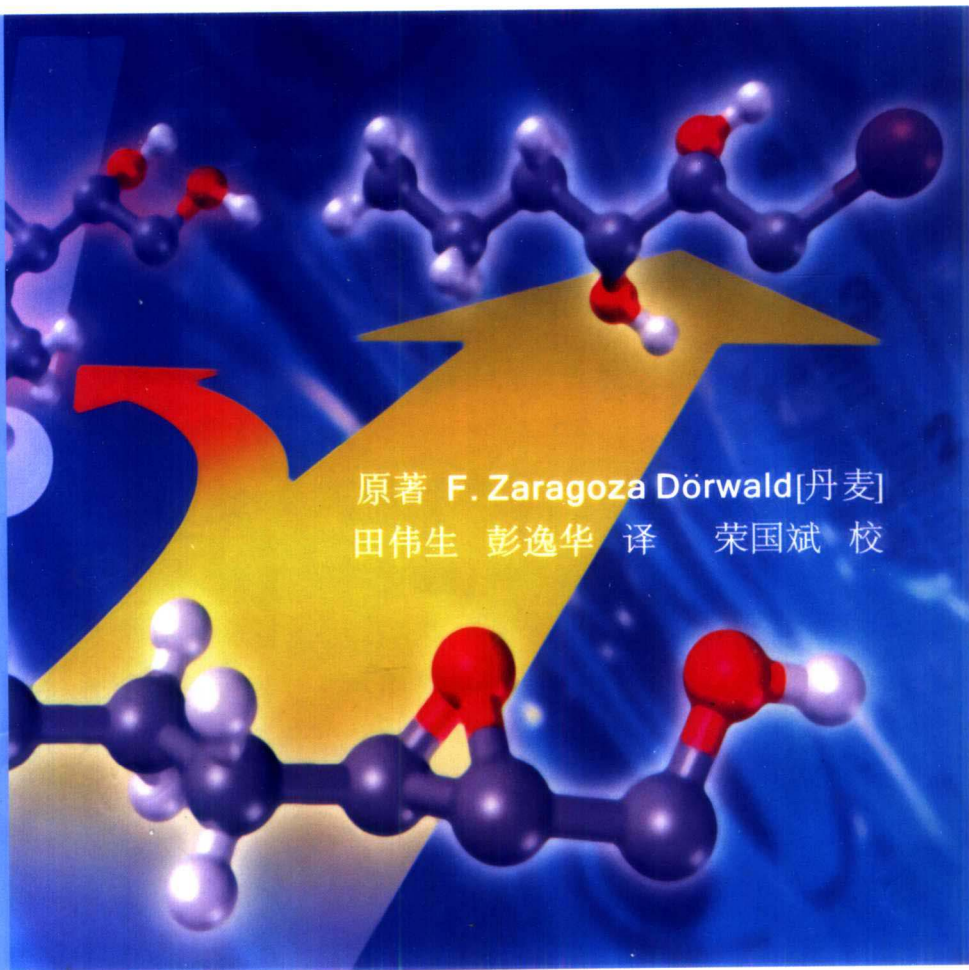


当·代·有·机·化·学·译·丛

有机合成中的副反应

— 成功合成设计指南

SIDE REACTIONS IN ORGANIC SYNTHESIS




当代有机化学译丛

有机合成中的副反应

——成功合成设计指南

原著 F. Zaragoza Dörwald(丹麦)

田伟生 彭逸华 译
荣国斌 校

 华东理工大学出版社

 WILEY-VCH

本书为 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成中的副反应/(丹)多沃德(Dörwald, F. Z.)
著;田伟生,彭逸华译. —上海:华东理工大学出版社,
2006.3

(当代有机化学译丛)

ISBN 7-5628-1846-0

I. 有... II. ①多... ②田... ③彭... III. 有机合
成-化学反应-副反应 IV. O621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 001270 号

著作权合同登记号:“图字:09-2005-469 号”

Translation from the English language edition:

Side Reactions in Organic Synthesis — A guide to Successful Synthesis Design

By F. Z. Dörwald

All Rights Reserved. Authorized translation from the English language
edition published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

有机合成中的副反应

F. Zaragoza Dörwald 原著

——成功合成设计指南

田伟生 彭逸华 译

当代有机化学译丛

荣国斌 校

出版 华东理工大学出版社	开本 787×1092 1/16
社址 上海市梅陇路 130 号	印张 26.75
邮编 200237 电话(021)64250306	字数 537 千字
网址 www.hdlgpress.com.cn	版次 2006 年 3 月第 1 版
发行 新华书店上海发行所	印次 2006 年 3 月第 1 次
印刷 上海崇明裕安印刷厂	印数 1-4050 册
ISBN 7-5628-1846-0/O·161	定价:52.00 元

译校者的话

有机合成化学是有机化学的核心,它最大限度地为人类社会的各种物质需求提供了可能。各种医药、农药、精细化工产品 and 新材料的合成无不浸透着有机合成化学工作者的汗水和心血。有机合成化学也是一门充满艰辛和挑战的学科,现有的有机合成教科书实验指导参考书以及所有有机化学学术期刊中发表的有机合成工作告诉人们的基本上是成功的一面,却很少或几乎不讨论有机合成辉煌成果背后的曲折与困惑。2005年出版的由丹麦的 F. Z. Dörwald 博士撰写的《有机合成中的副反应》一书则全面而详尽地告诉人们关于有机合成化学中的另一面。该书让人们,特别是正在从事有机合成化学的年青学者能确切地了解这门学科的特点。虽然人类可以合成任何想制备的分子,但是,目前人们驾驭有机合成的能力仍然很有限。没有副反应的、百分之百收率的有机合成反应几乎没有。通常,成功的合成和不成功的实验之比远远小于一。每个有机合成反应都可能伴随着各种不同的副反应,正是这些副反应使有机合成工作变得异常艰辛,但同时也带来了创造的机会。

《有机合成中的副反应》一书按反应类型来讨论,它收录了 1700 多条原始文献,系统地分析了各类有机合成反应中可能出现的副反应及其原因,同时也介绍了如何减少和防止各种副反应产生的措施和原理。这些知识不仅对初学者,就是对长期从事有机合成化学的资深研究人员也是极其有益的。我们建议你,在开始一个合成实验前,先读一下本书的相关章节。在充分了解可能会发生的副反应后,你就可以少走弯路,节约大量精力、财力和人力,提高有机合成的工作效率。只有在解决了副反应问题后才让我们从中真正享受到从事有机合成的乐趣和成功的喜悦。

田伟生(中国科学院上海有机化学研究所 wstian@mail.sioc.ac.cn)

荣国斌(华东理工大学 ronggb@ecust.edu.cn)

2005.12,上海

前 言

当人们获悉有不少个合成尝试都以失败而告终,并了解到化学家经常面临沮丧的研究结果之后,他们不会不为之感到震惊。通常在实验室里,成功的实验和不成功的实验之比远远小于一。从事合成研究的化学家与大多数科学家一样,他们花费大部分时间在那些不成功的实验上,力图搞清楚那些不成功的实验出错在哪里?为什么会出错?

尽管有许多隐患潜伏在有机合成中,但大多数有机化学教科书和研究论文给人们的印象却是有机反应都能十分顺利地进行。例如,对于结构复杂的天然产物的合成,人们仅仅会认为是其工作量可能很大,而其他方面并不难。但事实上,大多数结构复杂的天然产物的合成需要一个研究小组的化学家们花费几年的艰苦劳动,期间的几乎每一步反应都需要仔细优化反应条件。通常,最终完成的合成与最初设计的合成路线已大相径庭。这是因为在实施最初所选择的合成路线时,常常会遇到事先未曾预想到的困难。只有亲身经历了(甚至是重复经历)合成工作过程中所涉及到的许多失败和挫折后,经验丰富的专业人员才有能力对合成工作进行正确评判。

本书着重针对一些用于有机合成的最常见的和最重要的反应,试图讨论它们的竞争过程和局限性。意识到这些局限性及出现问题的范围对合成设计十分重要,并且也可能有助于弄清楚所得意外产物的结构。本书中有两个章节涉及有机化合物的结构——反应性能的相互关系,这对更好地设计合成路线也是有所帮助的。

化学家往往不发表负结果。因为与正结果相反,这些负结果从未被确定(也实在太多)。尽管如此,我还是冒昧地描述了一些难以进行或不可能进行的反应。然而,一个有才干的化学家可能终究能使这些反应能成功进行,对此我预先向他们表示祝贺。本书的目的并不是让读者不再做冒险的实验,而是帮助他们认识到他们所做的实验具有冒险性,并把他们的注意力吸引到这些冒险性实验

所潜在的问题上来,并赋予其灵感,使其富有挑战性,激励其去解决这些问题。

Ulrich Sensfuss, Bernd Peschke 和 Kilian W. Conde-Frieboes 与我进行了许多有益的讨论,并校对了部分手稿,在此我表示对他们真诚的感谢。并对 Jesper Lau (我的上司)对我的支持也表示感谢。

Florencio Zaragoza Dörwald

丹麦, Smørum,

2004 年 5 月

术语和缩写

Ac	acetyl, MeCO 乙酰基, MeCO
Acac	pentane-2,4-dione 2,4-戊二酮
AIBN	azobis(isobutyronitrile) 偶氮二异丁腈
All	allyl 烯丙基
Alloc	allyloxycarbonyl 烯丙氧基羰基
Amberlyst 15	strongly acidic, macroporous ion exchange resin 大孔强酸性离子交换树脂
aq	aqueous 水溶液
Ar	undefined aryl group 未限定的芳基
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane 9-硼二环[3.3.1]壬烷
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚
bimim	<i>N</i> -butyl- <i>N'</i> -methylimidazolium <i>N</i> -丁基- <i>N'</i> -甲基咪唑啉
BINAP	2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl 2,2'-二(二苯基膦酰基)-1,1'-二萘基
Bn	benzyl 苄基
Boc	<i>tert</i> -butyloxycarbonyl 叔丁氧基羰基
Bom	benzyloxymethyl 苄氧甲基
Bs	4-bromobenzenesulfonyl 4-溴代苯磺酰基
BSA	<i>N</i> , <i>O</i> -bis(trimethylsilyl)acetimidate <i>N</i> , <i>O</i> -二(三甲基硅烷基)乙酰亚胺酯
Bt	1-benzotriazolyl 1-苯并三唑基
Bu	butyl 丁基
Bz	benzoyl 苯甲酰基
CAN	ceric ammonium nitrate, (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ 硝酸铈铵
cat	catalyst or catalytic amount 催化剂或催化量
Cbz	<i>Z</i> , benzyloxycarbonyl, PhCH ₂ OCO 苄氧羰基
CDI	carbonyldiimidazole 碳酰二咪唑
Celite	silica-based filter agent 硅藻土
COD	1,5-cyclooctadiene 1,5-环辛二烯
coll	collidine, 2,4,6-trimethylpyridine 2,4,6-三甲基吡啶

conc	concentrated 浓的
Cp	cyclopentadienyl 环戊二烯基
CSA	10-camphorsulfonic acid 10-樟脑磺酸
Cy	cyclohexyl 环己基
D	bond dissociation enthalpy 键解离焓
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane 1,4-二氮二环[2.2.2]辛烷
DAST	(diethylamino)sulfur trifluoride 三氟化(二乙基氨基)硫
dba	1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-one 1,5-二苯基-1,4-戊二烯-3-酮
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene 1,5-二杂氮二环[4.3.0]壬-5-烯
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-5-ene 1,8-二杂氮二环[5.4.0]十一碳-5-烯
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide <i>N,N'</i> -二环己基碳二亚胺
DCE	1,2-dichloroethane 1,2-二氯乙烷
DCP	1,2-dichloropropane 1,2-二氯丙烷
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯并醌
de	diastereomeric excess 非对映体过量
DEAD	diethyl azodicarboxylate, $\text{EtO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{Et}$ 偶氮二羧酸二乙酯
Dec	decyl 癸基
DIAD	diisopropyl azodicarboxylate, $i\text{PrO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2i\text{Pr}$ 偶氮二羧酸二异丙酯
DIBALH	diisobutylaluminum hydride 二异丁基氢化铝
DIC	diisopropylcarbodiimide 二异丙基碳二亚胺
diglyme	bis(2-methoxyethyl)ether 二(2-甲氧基乙基)醚
dipamp	1,2-bis[phenyl(2-methoxyphenyl)phosphino]ethane 1,2-二[苯基(2-甲氧基苯基)膦酰基]乙烷
DIPEA	diisopropylethylamine 二异丙基乙胺
DMA	<i>N,N</i> -dimethylacetamide <i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMAD	dimethyl acetylenedicarboxylate, $\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$ 丁炔二酸二甲酯
DMAP	4-(dimethylamino)pyridine 4-(二甲基氨基)吡啶
DME	1,2-dimethoxyethane, glyme 1,2-二甲氧基乙烷, 甘醇二甲醚
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
DMI	1,3-dimethylimidazolidin-2-one 1,3-二甲基咪唑烷-2-酮
DMPU	1,3-dimethyltetrahydropyrimidin-2-one 1,3-二甲基四氢嘧啶-2-酮
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲亚砜

DMT	4,4'-dimethoxytrityl	4,4'-二甲氧基三苯甲基
DNA	deoxyribonucleic acid	脱氧核糖核酸
Dnp	2,4-dinitrophenyl	2,4-二硝基苯基
DPPA	diphenylphosphoryl azide, (PhO) ₂ P(O)N ₃	二苯基磷酰基叠氮化物
dppb	1,2-bis(diphenylphosphino)butane	1,2-双(二苯基膦酰基)丁烷
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane	1,2-双(二苯基膦酰基)乙烷
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene	1,1'-双(二苯基膦酰基)乙烷二茂铁
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino)propane	1,3-双(二苯基膦酰基)丙烷
dr	diastereomeric ratio	非对映异构体之比
E	undefined electrophile	未限定的亲电试剂
EDC	<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> '-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimide hydrochloride	<i>N</i> -乙基- <i>N</i> '-[3-(二甲基氨基)丙基]碳二亚胺盐酸盐
EDT	1,2-ethanedithiol	1,2-乙二硫醇
ee	enantiomeric excess	对映体过量
EEDQ	2-ethoxy-1-ethoxycarbonyl-1,2-dihydroquinoline	2-乙氧基-1-乙氧羰基-1,2-二氢喹啉
eq	equivalent	当(等)量
er	enantiomeric ratio	对映体之比
Et	ethyl	乙基
Fmoc	9-fluorenylmethyloxycarbonyl	9-芴基甲氧羰基
FVP	flash vacuum pyrolysis	快速真空热解
Hal	undefined halogen	未限定的卤原子
Hex	hexyl	己基
HMPA	hexamethylphosphoric triamide, (Me ₂ N) ₃ PO	六甲基磷酰三胺
hν	light	光
HOAt	3-hydroxy-3 <i>H</i> -[1,2,3]triazolo[4,5- <i>b</i>]pyridine, 4-aza-3-hydroxybenzotriazole	3-羟基-3 <i>H</i> -[1,2,3]三唑并[4,5- <i>b</i>]吡啶 4-氮杂-3-羟基苯并三唑
HOBt	1-hydroxybenzotriazole	1-羟基苯并三唑
HOSu	<i>N</i> -hydroxysuccinimide	<i>N</i> -羟基琥珀酰亚胺
HPLC	high pressure liquid chromatography	高压液相色谱
HSAB	hard and soft acids and bases	软硬酸碱
iPr	isopropyl	异丙基
IR	infrared	红外光谱
L	undefined ligand	未限定的配位体
LDA	lithium diisopropylamide	二异丙基氨基锂

M	molar, mol/l; undefined metal 摩尔, 摩尔/升; 未限定的金属
MCPBA	3-chloroperbenzoic acid 3-氯过氧苯甲酸
Me	methyl 甲基
MEK	2-butanone 2-丁酮
MES	2-(4-morpholino)ethanesulfonic acid 2-(4-吗啉基)乙磺酸
MMT	monomethoxytrityl 单甲氧基三苯甲基
MOM	methoxymethyl 甲氧甲基
Mos	4-methoxybenzenesulfonyl 4-甲氧基苯磺酰基
mp	melting point 熔点
Ms	methanesulfonyl 甲磺酰基
MS	molecular sieves 分子筛
nbd	norbornadiene 降冰片二烯
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide <i>N</i> -溴代琥珀酰亚胺
NCS	<i>N</i> -chlorosuccinimide <i>N</i> -氯代琥珀酰亚胺
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide <i>N</i> -碘代琥珀酰亚胺
NMM	<i>N</i> -methylmorpholine <i>N</i> -甲基吗啉
NMO	<i>N</i> -methylmorpholine- <i>N</i> -oxide <i>N</i> -甲基吗啉- <i>N</i> -氧化物
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone <i>N</i> -甲基-2-吡咯酮
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
Nos	nosyl, 4-nitrobenzenesulfonyl 4-硝基苯磺酰基
Nu	undefined nucleophile 未限定的亲核试剂
Oct	octyl 辛基
oxone TM	2KHSO ₅ · KHSO ₄ · K ₂ SO ₄ , potassium peroxymonosulfate 2KHSO ₅ · KHSO ₄ · K ₂ SO ₄ , 过一硫酸钾
PEG	poly(ethylene glycol) 聚乙二醇
Pent	pentyl 戊基
PG	protective group 保护基
Ph	phenyl 苯基
Pht	phthaloyl 邻苯二甲酰基
Piv	pivaloyl, 2,2-dimethylpropanoyl 新戊酰基, 2,2-二甲基丙酰基
PMDTA	<i>N,N,N',N''</i> -pentamethyldiethylenetriamine <i>N,N,N',N''</i> -五甲基二亚乙基三胺
PNB	4-nitrobenzoyl 4-硝基苯甲酰基
Pol	undefined polymeric support 未限定的聚合物载体
PPTS	pyridinium tosylate 对甲苯磺酸吡啶盐

Pr	propyl 丙基
PTC	phase transfer catalysis 相转移催化
PTFE	poly(tetrafluoroethylene) 聚四氟乙烯
R	undefined alkyl group 未限定的烷基
Red-Al TM	sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminum hydride 氢化二(2-甲氧乙氧基)铝钠
satd	saturated 饱和的
sec	secondary 仲
L-Selectride	lithium tri(2-butyl)borohydride 三(2-丁基)硼氢化锂
SET	single electron transfer 单电子转移
S _N 1	monomolecular nucleophilic substitution 单分子亲核取代反应
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution 双分子亲核取代反应
S _N R1	monomolecular radical nucleophilic substitution 单分子自由基亲核取代反应
st. mat	starting material 起始物
Su	N-succinimidyl N-琥珀酰亚胺基
TBAF	tetrabutylammonium fluoride 氟化四丁基铵
TBDPS	tert-butyldiphenylsilyl 叔丁基二苯基硅烷基
TBS	tert-butyldimethylsilyl 叔丁基二甲基硅烷基
tBu	tert-butyl 叔丁基
Tentagel TM	PEG-grafted cross-linked polystyrene PEG-接枝的交联聚乙烯
tert	tertiary 叔
Teoc	2-(trimethylsilyl)ethoxycarbonyl 2-(三甲基硅烷基)乙氧羰基
Tf	trifluoromethanesulfonyl 三氟甲磺酰基
TFA	trifluoroacetic acid 三氟乙酸
TfOH	triflic acid, trifluoromethanesulfonic acid 三氟甲磺酸
thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮
THF	tetrahydrofuran 四氢呋喃
THP	2-tetrahydropyranyl 2-四氢吡喃基
TIPS	triisopropylsilyl 三异丙基硅烷基
TMAD	N,N,N',N'-tetramethyl azodicarboxamide N,N,N',N'-四甲基偶氮甲酰胺
TMEDA	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine N,N,N',N'-四甲基乙二胺
TMG	N,N,N',N'-tetramethylguanidine N,N,N',N'-四甲基胍
TMP	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基
TMPP	tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine 三(2,4,6-三甲氧基苯基)膦

TMS	trimethylsilyl, Me ₃ Si 三甲基硅基
Tol	4-tolyl, 4-methylphenyl 4-甲基苯基
Tr	trityl 三苯甲基
Triton™ X-100	polyoxyethylene isooctylcyclohexyl ether 聚氧乙烯异辛基环己基醚
Ts	tosyl, <i>p</i> -toluenesulfonyl 对甲基苯磺酰基
Tyr	tyrosine 酪氨酸
UV	ultraviolet 紫外
Wang resin	cross-linked polystyrene with 4-benzyloxybenzyl alcohol linker 带有衔接4-苯甲酰基苯醇的交联聚乙烯
X	undefined leaving group for nucleophilic displacement 亲核取代反应中未限定的离去基团
X, Y	undefined heteroatoms with unshared electron pair 带有未共享电子对的未限定的杂原子
Z	Cbz, benzyloxycarbonyl; undefined electron-withdrawing group Cbz, 苄氧羰基; 未限定的吸电子基

目 录

- 1 有机合成:概论 1
 - 1.1 引言 1
 - 1.2 合成设计 2
 - 1.2.1 会聚合成与线性合成 2
 - 1.2.2 反合成分析 3
 - 1.3 软硬酸碱原理 9
 - 1.4 Curtin-Hammett 原理 13

- 2 立体电子效应和反应性 17
 - 2.1 σ 键的超共轭效应 17
 - 2.2 孤电子对的超共轭效应 19
 - 2.2.1 对化合物构象的影响 19
 - 2.2.2 异头效应 20
 - 2.2.3 对光谱和结构的影响 21
 - 2.3 超共轭效应和反应性 23
 - 2.3.1 碱性和亲核性 23
 - 2.3.2 氧化速度 25
 - 2.3.3 脱质子速度 27
 - 2.3.4 其他反应 27
 - 2.4 结论 30

- 3 有机化合物的稳定性 35
 - 3.1 引言 35
 - 3.2 张力键 35
 - 3.3 不相容的官能团 41
 - 3.4 不相容官能团的共轭效应和超共轭效应 42
 - 3.5 对氧的稳定性 45

-
- 3.5.1 摄氢反应 45
 - 3.5.2 通过 SET 的氧化 48
 - 3.5.3 氧对碳碳双键的加成 51
 - 3.6 爆炸 52

 - 4 脂肪族亲核取代反应:问题亲核试剂 59**
 - 4.1 亲核取代反应机理 59
 - 4.2 离去基团的结构 62
 - 4.2.1 离去性能优劣不同的离去基团 62
 - 4.2.2 氟化物的亲核取代反应 66
 - 4.2.3 磺酸酯的亲核取代反应 70
 - 4.3 亲电试剂的结构 72
 - 4.3.1 空间效应 72
 - 4.3.2 共轭效应 75
 - 4.3.3 带有 α -杂原子的亲电试剂 79
 - 4.3.4 带有 β -杂原子的亲电试剂 84
 - 4.3.5 带有 α -吸电子基的亲电试剂 86
 - 4.3.6 邻位基团参与 90
 - 4.3.7 烯丙型和炔丙型亲电试剂 93
 - 4.3.8 环氧化物 97

 - 5 碳负离子的烷基化反应 143**
 - 5.1 引言 143
 - 5.2 去质子化的动力学 144
 - 5.3 去质子化和烷基化的区域选择性 146
 - 5.3.1 引言 146
 - 5.3.2 动力学/热力学控制的烯醇盐形成 148
 - 5.3.3 烯丙型和炔丙型碳负离子 150
 - 5.3.4 琥珀酸衍生物和由酰胺衍生的碳负离子 155
 - 5.3.5 桥头碳负离子 157
 - 5.3.6 双负离子 158
 - 5.3.7 带有 α -杂原子的碳负离子 161

-
- 5.3.8 乙烯基碳负离子 171
 - 5.3.9 酰基、酰亚胺基及相关的碳负离子 173
 - 5.3.10 芳香碳负离子 175
 - 5.3.11 芳环与苄基的脱质子比较 180
 - 5.4 碳负离子的稳定性 182
 - 5.4.1 引言 182
 - 5.4.2 α -消除反应 183
 - 5.4.3 β -消除反应 184
 - 5.4.4 环化反应 190
 - 5.4.5 重排反应 193
 - 5.4.6 氧化反应 195
 - 5.4.7 影响碳负离子稳定性的其他因素 196
 - 5.4.8 碳负离子在构型上的稳定性 197

 - 6 杂原子的烷基化 229
 - 6.1 氟化物的烷基化 229
 - 6.2 脂肪族胺的烷基化 231
 - 6.3 苯胺的烷基化 234
 - 6.4 醇的烷基化 239
 - 6.5 酚的烷基化 241
 - 6.6 酰胺的烷基化 243
 - 6.7 氨基甲酸酯和脲的烷基化 248
 - 6.8 脘和胍的烷基化 250
 - 6.9 羧酸盐的烷基化 251

 - 7 杂原子的酰基化 261
 - 7.1 问题羧酸 261
 - 7.1.1 空间位阻大的羧酸 261
 - 7.1.2 未经保护的氨基羧酸和羟基羧酸 262
 - 7.1.3 带有其他亲电基团的羧酸 265
 - 7.2 问题胺 267
 - 7.2.1 因立体效应或电子效应而去活化的胺 267

-
- 7.2.2 氨基酸 269
 - 7.2.3 带有其他亲核基团的胺 270
 - 7.3 问题醇 271
 - 7.3.1 因立体效应而失活的醇和对碱不稳定的醇 271
 - 7.3.2 带有其他亲核性基团的醇 273

 - 8 钯催化的 C—C 键的形成 279**
 - 8.1 引言 279
 - 8.2 有机钯化合物的化学性质 279
 - 8.3 钯催化的 C—C 键形成的反应机理 282
 - 8.3.1 交叉偶联 282
 - 8.3.2 Heck 反应 285
 - 8.4 有机卤代物的自身偶联及还原 287
 - 8.5 碳亲核试剂的自身偶联和氧化 291
 - 8.6 膦配体中的芳基转移 293
 - 8.7 乙烯基硼和乙烯基锡衍生物的原位取代与异位取代 294
 - 8.8 Heck 反应的副反应——烯丙位芳基化和氢化 295
 - 8.9 碳亲核试剂的氢化脱金属反应 296
 - 8.10 具有空间位阻的底物 296
 - 8.11 环金属化作用 298
 - 8.12 螯合物的形成 300

 - 9 环化反应 309**
 - 9.1 引言 309
 - 9.2 Baldwin 环化反应规则 309
 - 9.3 分子链的结构特征 315
 - 9.4 环的大小 319
 - 9.4.1 环丙烷的形成 321
 - 9.4.2 环丁烷的形成 325
 - 9.5 杂环 327

10 对称双官能团底物的单官能化	333
10.1 引言	333
10.2 二羧酸的单官能化	334
10.3 二醇的单官能化	336
10.4 二胺的单官能化	342
10.5 具有 C,H-酸性的化合物的单烷基化	346
10.6 二卤代物的单衍生化	348
索引	355